

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-189126

(P2002-189126A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl.

G 0 2 B 5/30  
B 2 9 C 41/26  
41/28  
41/46  
41/52

識別記号

F I

テマコト(参考)

G 0 2 B 5/30  
B 2 9 C 41/26  
41/28  
41/46  
41/52

2 H 0 4 9  
2 H 0 9 1  
4 F 2 0 5

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-389768(P2000-389768)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日

平成12年12月22日(2000.12.22)

(72)発明者 坂牧聰

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100085109

弁理士 田中 政浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 偏光板保護フィルム及びその製造方法並びに偏光板及び液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】 偏光板の高温下における耐久性低下(偏光度低下等)、および打ち抜き時における加工性を改良し、なおかつ薄型化に対応した偏光板保護フィルムを提供する。

【解決手段】 フィルムの長手方向の音波伝搬速度を $V_x$  (km/sec)、幅方向の音波伝搬速度を $V_y$  (km/sec) とすると、 $V_x$ 及び $V_y$ が $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $5 \pm 2\%RH$ において、以下の式(1)及び式(2)の関係を共に満たす偏光板保護フィルムである。

$$4.55 < V_x + V_y < 6.0 \quad \dots\text{式(1)}$$

$$V_x / V_y < 1.16 \quad \dots\text{式(2)}$$

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィルムの長手方向の音波伝搬速度を  $V_x$  (km/sec)、幅方向の音波伝搬速度を  $V_y$  (km/sec) とすると、 $V_x$  及び  $V_y$  が  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $55 \pm 2\%$  RHにおいて、以下の式(1)及び式(2)の関係を共に満たすことを特徴とする偏光板保護フィルム。

$$4.55 < V_x + V_y < 6.0 \quad \dots\text{式(1)}$$

$$V_x / V_y < 1.16 \quad \dots\text{式(2)}$$

【請求項 2】 前記  $V_x$  及び  $V_y$  が、以下の式(3)の関係を満たす請求項 1 に記載の偏光板保護フィルム。

$$4.7 > V_x + V_y > 5.7 \quad \dots\text{式(3)}$$

【請求項 3】 膜厚が  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の偏光板保護フィルム。

【請求項 4】 セルロースアシレートを溶液製膜法で製膜したことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載の偏光板保護フィルム。

【請求項 5】 置換度が 2.6 以上のセルロースアセテートを用いたことを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 に記載の偏光板保護フィルム。

【請求項 6】  $90^\circ\text{C}$  で 120 時間処理後のフィルム長手方向の寸度減少が、0.20%未満であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 に記載の偏光板保護フィルム。

【請求項 7】 フィルムの  $632.8 \text{ nm}$  におけるレターデーション値が、 $10 \text{ nm}$  以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 に記載の偏光板保護フィルム。

【請求項 8】 セルロースアシレートを溶媒に溶解してドープを調製し、このドープを無端支持体上に流延して連続して剥ぎ取り、乾燥を行ってフィルムを製造する方法であつて、流延からフィルム完成までの連続する工程中における長手方向の延伸倍率を X、幅方向の延伸倍率を Y とすると、X 及び Y が、以下の式(4)、(5)の関係を共に満たすことを特徴とする偏光板保護フィルムの製造方法。

$$X / Y \leq 1.25 \quad \dots\text{式(4)}$$

$$X + Y > 1.92 \quad \dots\text{式(5)}$$

【請求項 9】 無端支持体が、 $10^\circ\text{C}$  以下に冷却されていることを特徴とする請求項 8 に記載の偏光板保護フィルムの製造方法。

【請求項 10】 無端支持体上よりフィルムを剥ぎ取つてから巻き取るまでの任意の工程で、フィルムの表面温度を  $120^\circ\text{C}$  以上にすることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の偏光板保護フィルムの製造方法。

【請求項 11】 請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 に記載の偏光板保護フィルムを、偏光膜の少なくとも片面に貼合したことによる偏光板。

【請求項 12】 請求項 11 に記載の偏光板を、液晶セルの両側に配置された 2 枚の偏光板のうちの少なくとも

2

一方に用いることを特徴とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は加工性、耐久性が向上した偏光板用保護フィルム及び偏光板保護フィルムの製造方法に関し、並びに偏光板保護フィルムを用いた耐久性、加工性良好な偏光板、及びこの偏光板を用いた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】偏光板は、液晶表示装置 (LCD) の普及に伴い、重要が急増している。この偏光板は、一般に、偏光能を有する偏光膜の両面あるいは片面に、接着剤層を介して保護フィルムを貼り合わせて構成されている。この偏光膜は、ポリビニルアルコール（以下、「PVA」という）が主に用いられており、PVA フィルムを一軸延伸させてからヨウ素あるいは二色性染料で染色するか、また、逆に染色してから延伸させ、さらにホウ素化合物で架橋することにより作製されている。

【0003】偏光膜に貼合される偏光板保護フィルムとしては、一般に、セルロースアシレートフィルムが用いられ、特にその透明性、低複屈折性、適度な透湿性、適度な剛性から、セルロースアセテートフィルムが最も広く用いられている。このセルロースアセテートフィルムは、通常、溶液製膜法で製造されており、すなわちセルロースアセテートを溶媒に溶解させた濃厚溶液（以下、「ドープ」という）を、ドラム、バンド等の無端支持体に流延し、自己支持性を持たせて剥離し、さらに溶媒を乾燥させて製造している。

【0004】ところで、液晶表示装置は、携帯用の OA 機器や自動車の表示装置のように、温度変化が激しい条件下で使用する場合がある。偏光板を高温下で長時間放置すると、偏光度が低下し、液晶表示装置の表示品位が低下する問題がある。近年、液晶表示装置の薄型化に伴い、偏光板保護フィルムにも薄型化が求められ、偏光板の耐久性により厳しい条件が求められるようになった。

【0005】また、偏光板は使用する表示装置に応じた適当なサイズに打ち抜いて使用する必要があり、保護フィルムの物性が適当でないと、打ち抜き時に偏光膜と保護フィルムの層間剥離が起こり、製品として使用できない場合がある。最近、液晶表示装置の大サイズ化が進み、加工不良による歩留まり悪化はより深刻な問題になってきている。

【0006】偏光板の耐熱性を改善するには、熱に対するフィルムの寸度安定性を改良することが有効である。フィルムの熱安定性を付与するため、特開平 9-1113727 号公報において、以下の偏光板保護フィルムの製造方法が提案されている。

【0007】(a) セルロースの低級脂肪酸エステルが有機溶媒中に溶解しているドープを支持体上に流延し、フィルムを形成する工程；フィルム中に有機溶媒が 60

(3)

3

重量%以上の量で含まれている状態で、フィルムを支持体から剥ぎ取る工程；そして剥ぎ取ったフィルムの横方向の寸法を固定した状態で、フィルム中の有機溶媒の量が20重量%未満になるまで乾燥する工程により樹脂フィルムを製造することを特徴とする樹脂フィルムからなる偏光板保護フィルムの製造方法。

(b) フィルムを支持体から剥ぎ取る工程を開始してから、剥ぎ取ったフィルムの横方向の寸法を固定した状態でフィルム中の有機溶媒の量が20重量%未満になるまで乾燥する工程を終了するまでの間におけるフィルムの綫方向の寸法の伸び率を5%未満に抑制する上記(a)に記載の偏光板保護フィルムの製造方法。

【0008】上記特開平9-113727号公報で提案された偏光板保護フィルムの製造方法は、高い残留溶媒でフィルムを支持体から剥ぎ取り、幅方向、長手方向の寸度変化を規制しつつ乾燥させることにより、熱収縮率(80°C, 3h処理)を一定以下に抑え、加工性と支持性を両立したフィルムを得るものであるが、近年求められる高い寸度安定性(例えば、90°C, 120h処理で収縮率0.3%以下)に対しては効果が不十分なものであった。また、フィルムを支持体より剥ぎとつてから乾燥させる工程において、長手方向の延伸率を低く抑えなければならず、生産性を十分にあげることが出来ないものであった。

【0009】本発明者らはより高い寸度安定性を付与するため、特開平11-90946号公報において、以下の製造方法を提案した。すなわち、セルロースアセテートが有機溶媒中に溶解しているドープを支持体上に流延し、フィルムを形成する工程；フィルム中に有機溶媒が60重量%未満の量で含まれている状態で、フィルムを支持体から剥ぎ取る工程；そして剥ぎ取ったフィルムを120乃至135°Cの温度で4分以上熱処理する工程により、セルロースアセテートフィルムを製造することを特徴とするセルロースアセテートフィルムの製造方法である。この製造方法によれば、90°C, 120h処理のような非常に過酷な熱処理条件においても、収縮率0.3%以下という良好な物性を得ることができた。

【0010】しかしながら、偏光板の耐久性は、保護フィルム単体の熱収縮率だけでは決まらず、フィルムの剛性、物性の異方性等、複雑な要因を考慮に入れねばならない。このため、特開平11-90946号公報で提案した製造方法のみでは、必ずしも良好な偏光板の耐久性を得ることができず、また、加工性についても考慮されていなかったため、製造条件によって非常に加工歩留まりが悪化する場合があった。

【0011】剛性はフィルムの弾性率と厚味の関数であり、剛性が高い方が一般的に支持性が高く、偏光板の耐久性も増すが、逆に高すぎる剛性は加工性を悪化させる。特開平9-113727号公報においては、綫弾性係数E(kg/mm<sup>2</sup>)と厚さh(mm)を、0.1≤

50

E · h<sup>3</sup> < 0.15と狭い範囲に限定することにより、支持性と加工性を両立させることが提案されている。しかしながら、通常のセルロースアセテートフィルムの綫弾性率(300~500kg/mm<sup>2</sup>)では、この範囲に適合するフィルム厚みは63~80μmに限定され、近年の強い要望である薄型化に対応できない。また、偏光板の耐久性はフィルムの長手方向と幅方向の物性のバランスも影響しているが、特開平9-113727号公報では考慮されておらず、非常に適用範囲の狭いものであった。

10

20

20

30

40

50

E · h<sup>3</sup> < 0.15と狭い範囲に限定することにより、支持性と加工性を両立させることが提案されている。しかしながら、通常のセルロースアセテートフィルムの綫弾性率(300~500kg/mm<sup>2</sup>)では、この範囲に適合するフィルム厚みは63~80μmに限定され、近年の強い要望である薄型化に対応できない。また、偏光板の耐久性はフィルムの長手方向と幅方向の物性のバランスも影響しているが、特開平9-113727号公報では考慮されておらず、非常に適用範囲の狭いものであった。

4

40

50

60

70

80

90

100

110

120

130

140

150

160

170

180

190

200

210

220

230

240

250

260

270

280

290

300

310

320

330

340

350

360

370

380

390

400

410

420

430

440

450

460

470

480

490

500

510

520

530

540

550

560

570

580

590

600

610

620

630

640

650

660

670

680

690

700

710

720

730

740

750

760

770

780

790

800

810

820

830

840

850

860

870

880

890

900

910

920

930

940

950

960

970

980

990

1000

1010

1020

1030

1040

1050

1060

1070

1080

1090

1100

1110

1120

1130

1140

1150

1160

1170

1180

1190

1200

1210

1220

1230

1240

1250

1260

1270

1280

1290

1300

1310

1320

1330

1340

1350

1360

1370

1380

1390

1400

1410

1420

1430

1440

1450

1460

1470

1480

1490

1500

1510

1520

1530

1540

1550

1560

1570

1580

1590

1600

1610

1620

1630

1640

1650

1660

1670

1680

1690

1700

1710

1720

1730

1740

1750

1760

1770

1780

1790

1800

1810

1820

1830

1840

1850

1860

1870

1880

1890

1900

1910

1920

1930

1940

1950

1960

1970

1980

1990

2000

2010

2020

2030

2040

2050

2060

2070

2080

2090

2100

2110

2120

2130

2140

2150

2160

2170

2180

2190

2200

2210

2220

2230

2240

2250

2260

2270

2280

2290

2300

2310

2320

2330

2340

2350

2360

2370

2380

2390

2400

2410

2420

2430

2440

2450

2460

2470

2480

2490

2500

2510

2520

2530

2540

2550

2560

2570

2580

2590

2600

2610

2620

2630

2640

2650

2660

2670

2680

2690

2700

2710

2720

2730

2740

2750

2760

2770

2780

2790

2800

281

(4)

5

【0017】さらに、偏光板保護フィルムの膜厚が20～60μmであることが好ましく、セルロースアシレートを溶液製膜法で製膜したことが好ましく、置換度が2.6以上のセルロースアセテートを用いることが好ましく、90℃で120時間処理後のフィルム長手方向の寸度減少が、0.20%未満であることが好ましく、フィルムの632.8nmにおけるレターデーション値が、10nm以下であることが好ましい。

【0018】本発明による偏光板保護フィルムの製造方法は、セルロースアシレートを溶媒に溶解してドープを調製し、このドープを無端支持体上に流延して連続して剥ぎ取り、乾燥を行ってフィルムを製造する方法であつて、流延からフィルム完成までの連続する工程中における長手方向の延伸倍率をX、幅方向の延伸倍率をYとすると、X及びYが、以下の式(4)、(5)の関係を共に満たすことを特徴として構成されている。

$$X/Y \leq 1.25 \quad \dots \text{式 (4)}$$

$$X+Y > 1.92 \quad \dots \text{式 (5)}$$

【0019】また、無端支持体が、10℃以下に冷却されていることが好ましく、無端支持体上よりフィルムを剥ぎ取ってから巻き取るまでの任意の工程で、フィルムの表面温度を120℃以上にすることが好ましい。

【0020】本発明の偏光板は、前記偏光板保護フィルムを、偏光膜の少なくとも片面に貼合したことを特徴として構成されている。

【0021】本発明の液晶表示装置は、前記偏光板を、液晶セルの両側に配置された2枚の偏光板のうちの少なくとも一方に用いることを特徴として構成されている。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明による偏光板保護フィルムは、フィルムの長手方向の音波伝搬速度をVx(km/sec)、幅方向の音波伝搬速度をVy(km/sec)とすると、Vx及びVyが23±1℃、55±2%RHにおいて、以下の式(1)及び式(2)の関係を共に満たしている。

$$4.55 < Vx + Vy < 6.0 \quad \dots \text{式 (1)}$$

$$Vx/Vy < 1.16 \quad \dots \text{式 (2)}$$

【0023】すなわち、フィルムの23±1℃、55±2%RHにおけるVx(km/sec)とVy(km/sec)との和、及び比を一定範囲内に保つことにより、偏光板の高温下での耐久性と加工性とを両立させるものである。音波伝搬速度は、伝搬方向の音波弾性率と、密度との関数であり、一般的に分子配向している方向に高くなる性質を持つ。分子配向性はフィルムの引っ\*

X=連続工程終端でのフィルム巻き取り速度/

ドープを流延する無端支持体の周速 .....式 (6)

【0030】また、幅方向の延伸倍率Yは、以下式※※(7)で定義される。

Y=連続工程終端におけるフィルム幅/

ドープを流延する際の吐出幅 .....式 (7)

【0031】実際のフィルム製造工程においては、搬送

6

\* 張り、圧縮弾性率に影響する他に、剪断力が掛かった場合の劈開性、脆性等の諸物性に複雑に影響する。

【0024】(Vx+Vy)が4.55以下であると、内面の弾性率が低下し、フィルム単体の寸度安定性も低下するため、結果として偏光膜の支持性が悪化し、高温下における偏光板の寸度安定性が低下する。また、(Vx+Vy)が6.0以上であると、面配向性が強すぎ、打ち抜き加工時に偏光膜との剥離が著しくなり好ましくない。最近は液晶表示装置の高画質化、大画面化が進み、加工性より偏光板耐久性が重視されつつある。この観点から(Vx+Vy)は、4.7 < Vx+Vy < 5.7であることがさらに好ましい。

【0025】また、(Vx/Vy)が1.16以上であると、打ち抜き加工時に、特に長手方向に垂直な方向に切断した場合に偏光膜との剥離が著しくなる。この要因は分子配向の異方性が大きすぎ、フィルムの面内に劈開の異方性が生じ、方向による剪断力の掛かり方に差が出るためと推定される。(Vx/Vy)の下限は特にないが、0.8以上に保つことが、偏光板の機械強度の等方性の観点から好ましい。

【0026】本発明における音波伝搬速度は、23±1℃、55±2%RHで測定して得られた値とする。温度、湿度のいずれかが所定の値よりはずれた場合、正確な値を得ることができず、本発明の目的が達せられない。また、フィルムの水分が平衡に達するには、一定の時間を要するため、音波伝搬速度の測定は、所定の温湿度下で2時間以上フィルムを放置した後行うことが必要である。

【0027】以上のような偏光板保護フィルムは、本発明による偏光板保護フィルムの製造方法により好適に得ることができる。

【0028】本発明による偏光板保護フィルムの製造方法は、セルロースアシレートを溶媒に溶解してドープを調製し、このドープを無端支持体上に流延して連続して剥ぎ取り、乾燥を行ってフィルムを製造する方法であつて、流延からフィルム完成までの連続する工程中における長手方向の延伸倍率をX、幅方向の延伸倍率をYとすると、X及びYが、以下の式(4)、(5)の関係を共に満たしている。

$$X/Y \leq 1.25 \quad \dots \text{式 (4)}$$

$$X+Y > 1.92 \quad \dots \text{式 (5)}$$

【0029】ここで、長手方向の延伸倍率Xは、以下の式(6)で定義される。

50 X = 長手方向の延伸倍率

Y = 幅方向の延伸倍率

(5)

7

切り落とす、いわゆる「耳切り」を行うことが一般的であるが、式(7)における終端のフィルム幅は、「耳切り」によって切り落とした分の幅を、切り落とした以降の収縮も計算して加えたものでなければならない。例えば、1000mm幅で流延したフィルムを一旦1100\*

連続工程終端におけるフィルム幅=

$$800 + (1100 - 900) \times 800 / 900 = 977.8$$

8

\* mm幅まで延伸し、両端を100mmずつ切り落して900mm幅とし、さらに乾燥工程を経て巻き取りでは800mm幅まで収縮した場合をあげると、式(7)に代入する連続工程終端におけるフィルム幅は、以下の式(8)で計算される。

.....式(8)

【0032】従って、この場合のYは977.8/100=0.9778となる。

【0033】延伸率の比(X/Y)が1.25を超えると、(Vx/Vy)を1.16未満にすることが困難になる。また、延伸率の和(X+Y)が1.92以下であると、(Vx+Vy)を4.55を超える値とすることが困難になる。通常、高い残留溶媒量で無端支持体より剥離した場合、長手方向は軟膜であるためラインテンションで容易に延伸されやすく、幅方向は残留溶媒減により非常に収縮しやすい。そのため、上記の望ましい値を得るために、連続工程内の任意の領域でフィルム幅方向に張力を掛け、幅方向の収縮を抑制することが好ましく、あるいは積極的に幅方向延伸する工程を設けることが好ましい。この目的には特にテンター装置が好ましく用いられる。

【0034】なお、上記製造方法において、フィルム完成までとは、フィルムを巻き芯に巻き取るまでのことがある。

【0035】本発明の偏光板保護フィルムの製造方法において、無端支持体を10℃以下に冷却することが好ましく、0℃以下に冷却することがより好ましい。すなわち、本発明者は、無端支持体を10℃以下に冷却してドープに迅速に自己支持性を持たせると、剥離する場合に、(Vx+Vy)がより高い値をとることを見出した。したがって、積極的に幅方向延伸を加えなくても、望ましい(Vx+Vy)値を得ることができ、非常に好ましいものである。

【0036】本発明による偏光板保護フィルムは、任意の厚味のフィルムに適用できるが、偏光板としての取り扱い性等から、保護フィルムとしては、20~120μmの膜厚が一般的である。さらに、本発明は、従来支持力が不足で、高品位の液晶表示用の偏光板に用いられていなかった、20~60μmの膜厚のフィルムに対して特に有効である。20~60μmの膜厚にすることにより、偏光板の薄型化が可能になる。

【0037】偏光板としての高温下における寸度は、保護フィルムの偏光膜支持性の他に、保護フィルム単体の熱収縮率にも影響を受ける。したがって、この観点から、本発明の偏光板保護フィルムは、90℃で120時間処理後のフィルム長手方向の寸度減少が、0.20%未満であることが好ましく、0.15%未満であることがより好ましい。

【0038】通常、ラインテンションを与えながら乾燥を行った場合、フィルムに応力が残留し、好ましい熱収縮値が得にくい。90℃で120時間処理後の熱収縮率を好ましい値にするためには、無端支持体上からフィルムを剥ぎ取ってから巻き取るまでの任意の工程で、フィルムの表面温度を120℃以上にすることが好ましい。フィルム表面を加熱する工程は、特に限定されず任意の工程で加熱することができるが、フィルムの残留溶媒量が10%以下になってから処理をすることが好ましく、5%以下になってから行うことがさらに好ましい。フィルム表面を加熱する手段は、熱風吹き付けが最も一般的に行われるが、赤外線等放射による加熱、加熱ロールに接触させることによる加熱等も、好ましく用いることができる。加熱時の長手方向テンションは、特に制限されないが、78.4N/m(8kgf/m)以下であることが好ましい。

【0039】本発明の偏光板保護フィルムのレターデーション値は、液晶表示装置の表示品位を維持する観点から、632.8nmにおいて10nm以下であることが好ましく、より好ましくは5nm以下である。長手方向と幅方向の延伸率比(X/Y)が大きくなると、レターデーションが大きくなりすぎることがあるが、特開平7-112446号公報に記載の製造方法等を用いることにより、レターデーション値を抑えることができる。

【0040】本発明の偏光板保護フィルムの可視光線透過率は、液晶表示装置の表示品位を保つ観点から、60%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。

【0041】フィルムの引っ張り試験による抗張力値は、50~1000MPaが好ましく、100~300MPaがより好ましい。フィルムの引っ張り試験による弾性率は、2.5~5.0GPaが好ましく、3.0~5.0GPaがさらに好ましい。同じく引っ張り試験による破断伸びは、10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましい。フィルムの透湿度は、100~800g/m<sup>2</sup>·dayが好ましく、300~600g/m<sup>2</sup>·dayがより好ましい。なお、本発明の偏光板保護フィルムは、以上の値に限定されるものではない。

【0042】本発明の偏光板保護フィルムの素材ポリマーとしては、セルロースアシレートが用いられる。偏光板保護フィルムとして好ましいセルロースアシレートの詳細について、以下に記載する。好ましいセルロースア

(6)

9

シレートは、セルロースの水酸基への置換度が下記式①～④の全てを満足するものである。

- ①  $2.6 \leq A + B \leq 3.0$
- ②  $2.0 \leq A \leq 3.0$
- ③  $0 \leq B \leq 0.8$
- ④  $1.9 < A - B$

【0043】ここで、式中A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3～5のアシル基の置換度である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基3.0に対する置換度を表すもので、最大の置換度が3.0である。セルローストリアセテートは一般にAの置換度が2.6以上3.0以下であり（この場合、置換されなかった水酸基が最大0.4もある）、B=0の場合がセルローストリアセテートである。本発明の偏光板保護フィルムに用いるセルロースアシレートは、アシル基が全部アセチル基のセルローストリアセテート、及びアセチル基が2.0以上で、炭素原子数が3～5のアシル基が0.8以下、置換されなかった水酸基が0.4以下のものが好ましく、置換度2.6～3.0のセルローストリアセテートが特に好ましい。なお、置換度は、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び炭素原子数3～5の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することが出来る。

【0044】アセチル基の他の炭素原子数3～5のアシル基はプロピオニル基( $C_2H_5CO-$ )、ブチリル基( $C_3H_7CO-$ ) (n-、iso-)、バレリル基( $C_4H_9CO-$ ) (n-、iso-、sec-、tert-)で、これらのうちn-置換のものがフィルムにした時の機械的強さ、溶解し易さ等から好ましく、特にn-プロピオニル基が好ましい。また、アセチル基の置換度が低いと機械的強さ、耐湿熱性が低下する。炭素原子数3～5のアシル基の置換度が高いと有機溶媒への溶解性は向上するが、それぞれの置換度が前記の範囲であれば良好な物性を示す。

【0045】セルロースアシレートの重合度（粘度平均）は200～700が好ましく、特に250～550のものが好ましい。粘度平均重合度(DP)は、オストワルド粘度計で求めることができ、測定されたセルロースアシレートの固有粘度[η]から下記式により求められる。

$$DP = [\eta] / Km \quad (\text{式中, } Km \text{ は定数 } 6 \times 10^{-4})$$

【0046】セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンターや木材パルプなどがあるが、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、また、これらを混合して使用してもよい。

【0047】本発明の偏光板保護フィルムは、上述したように、溶液製膜法で製造されており、この溶液製膜法

10

は、通常、セルロースアシレートおよび各種添加剤を溶媒に溶解してドープを調製し、これをドラムまたはバンドのような無端支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成するものである。ドープは、固体分量が10～40重量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、平滑に仕上げておくことが好ましい。溶液製膜法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英國特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

【0048】2層以上のドープを流延する方法も好ましく用いられる。複数のドープを流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からドープを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号公報、特開平1-122419号公報、特開平11-198285号公報などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号公報、特開昭61-94724号公報、特開昭61-947245号公報、特開昭61-104813号公報、特開昭61-158413号公報、特開平6-134933号公報に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号公報に記載の高粘度ドープの流れを低粘度のドープで包み込み、その高・低粘度のドープを同時に押出す流延方法も好ましく用いられる。

【0049】セルロースアシレートを溶解する有機溶媒の例には、炭化水素（例：ベンゼン、トルエン）、ハログン化炭化水素（例：メチレンクロライド、クロロベンゼン）、アルコール（例：メタノール、エタノール、ジエチレングリコール）、ケトン（例：アセトン）、エステル（例：酢酸エチル、酢酸プロピル）及びエーテル（例：テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ）などがあげられる。

【0050】炭素原子数1～7のハログン化炭化水素が好ましく用いられ、メチレンクロライドが最も好ましく用いられる。セルロースアシレートの溶解性、支持体からの剥ぎ取り性、フィルムの機械強度等、光学特性等の物性の観点から、メチレンクロライドの他に炭素原子数1～5のアルコールを一種、ないし数種類混合することが好ましい。アルコールの含有量は、溶媒全体に対し2～25重量%が好ましく、5～20重量%がより好ましい。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパン、イソプロパン、n-ブタ

(7)

11

ノール等があげられるが、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0051】最近、環境に対する影響を最小限に抑えるため、メチレンクロライドを用いない溶媒組成も提案されている。この目的に対しては、炭素原子数が3～12のエーテル、炭素原子数が3～12のケトン、炭素原子数が3～12のエステルが好ましく、これらを適宜混合して用いる。これらのエーテル、ケトン及びエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトン及びエステルの官能基（すなわち、-O-、-CO-及び-COO-）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール及びフェニトールがあげられる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペタノン、シクロヘキサノン及びメチルシクロヘキサノンがあげられる。炭素原子数が3～12のエステル類の例には、エチルホルムエート、プロピルホルムエート、ペンチルホルムエート、メチルアセテート、エチルアセテート及びペンチルアセテートがあげられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノール及び2-ブトキシエタノールがあげられる。

【0052】セルロースアシレートの他に、乾燥後固形分となる成分としては、可塑剤をはじめ、紫外線吸収剤、無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤、支持体からの剥離促進剤、セルロースアシレートの加水分解防止剤等を任意に含むことができる。

【0053】好ましく添加される可塑剤としては、リン酸エステル又はカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルfosfate (T P P) 及びトリクレジルfosfate (T C P) 、クレジルジフェニルfosfate 、オクチルジフェニルfosfate 、ジフェニルビフェニルfosfate 、トリオクチルfosfate 、トリブチルfosfate 等があげられる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル及びクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (D M P) 、ジエチルフタレート (D E P) 、ジブチルフタレート (D B P) 、ジオクチルフタレート (D O

(12)

P) 、ジフェニルフタレート (D P P) 及びジエチルヘキシルフタレート (D E H P) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-Aセチルクエン酸トリエチル (O A C T E) 及びO-Aセチルクエン酸トリブチル (O A C T B) 、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチルが含まれる。

【0054】その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、トリメチルトリメリテート等のトリメリット酸エステルが含まれる。グリコール酸エステルの例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどがある。

【0055】以上に例示した可塑剤の中でも、トリフェニルfosfate 、ビフェニルジフェニルfosfate 、トリクレジルfosfate 、クレジルジフェニルfosfate 、トリブチルfosfate 、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレート、トリメチルトリメリテートを用いることが好ましい。特にトリフェニルfosfate 、ビフェニルジフェニルfosfate 、ジエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、トリメチルトリメリテートが好ましい。これらの可塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量はセルロースアシレートに対して5～30重量%が好ましく、特に8～16重量%以下が好ましい。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0056】紫外線吸収剤は、目的に応じ任意の種類のものを選択することができ、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、ニッケル錯塩系等の吸収剤を用いることができるが、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系が好ましい。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノン等をあげることができる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベン

(8)

13

ソトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等をあげることができる。サリチル酸エステル系としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等をあげることができる。これら例示した紫外線吸収剤の中でも、特に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾールが特に好ましい。

【0057】吸収波長の異なる複数の吸収剤を複合して用いることが、広い波長範囲で高い遮断効果を得ることができ、特に好ましい。紫外線吸収剤の量はセルロースアシレートに対し0.01~5重量%が好ましく、0.1~3重量%が特に好ましい。紫外線吸収剤はセルロースアシレート溶解時に同時に添加しても良いし、溶解後のドープに添加しても良い。特にスタティックミキサ等を用い、流延直前にドープに紫外線吸収剤溶液を添加する形態が、分光吸収特性を容易に調整することができ、好ましい。

【0058】セルロースアシレートに添加する無機微粒子としては、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなどを目的に応じ、任意に用いることができる。これら微粒子はドープに添加する前に、高速ミキサー、ボールミル、アトライター、超音波分散機等、任意の手段でバインダー溶液中に分散を行うことが好ましい。バインダーとしてはセルロースアシレートが好ましい。紫外線吸収剤等、他の添加物と共に分散を行うことも好ましい。分散溶媒は任意であるが、ドープ溶媒と近い組成であることが好ましい。分散粒子の数平均粒径は0.01~100μmが好ましく、0.1~10μmが特に好ましい。上記の分散液はセルロースアシレート溶解工程に同時に添加しても良いし、任意の工程でドープに添加できるが、紫外線吸収剤同様スタティックミキサ等を用い、流延直前に添加する形態が好ましい。

【0059】支持体からの剥離促進剤としては、界面活性剤が有効でありリン酸系、スルファン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系など特に限定されない。

14

これらは、例えば特開昭61-243837号など記載されている。

【0060】本発明の偏光板保護フィルムには、PVA系樹脂との密着性を高めるため、フィルム表面にケン化、コロナ処理、火炎処理、グロー放電処理等の手段により、親水性を付与することが好ましい。また、親水性樹脂をセルロースアシレートと親和性のある溶媒に分散し、薄層塗布しても良い。以上の手段の中では、フィルムの平面性、物性が損なわれないため、ケン化処理が特に好ましい。ケン化処理は、例えば苛性ソーダのようなアルカリ水溶液にフィルムを浸漬することで行われる。処理後は過剰のアルカリを除くため、低濃度の酸で中和し、水洗を十分行うことが好ましい。

【0061】本発明の偏光板保護フィルムを溶液製膜法により製造する製造装置の具体的な例を図1及び図2に示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0062】図1は偏光板保護フィルムの製造装置でドラム流延法の例を示す概略図である。この図において、10はドープを無端支持体に流延してフィルムを形成する流延部、20は流延部10で形成されたフィルムを延伸すると共に乾燥させる延伸乾燥部、30はフィルムをさらに乾燥させて製品とする乾燥部、40は完成したフィルムを巻き取る巻き芯である。

【0063】前記流延部10は、乾燥室11の中に流延ダイ12が設けられると共に無端支持体としての流延ドラム13が設けられ、さらに、フィルムを剥ぎ取るための剥ぎ取りロール14が設けられている。延伸乾燥部20は、乾燥室21の中にフィルム両端を保持して幅方向に延伸する保持手段22が設けられており、乾燥部30は、乾燥室31の中に搬送ロール32が多数配置されている。

【0064】以上のようなドラム流延法の製造装置でフィルムを製造するには、まず、ドープを流延ダイ12より押し出し、流延ドラム13上に流延する。流延ドラム13は、剥ぎ取りを迅速に行うため、10℃以下に冷却されていることが好ましい。適当な雰囲気で乾燥し、ドープが自己支持性を持ったところで剥ぎ取りロール14を介し残留溶媒を含んだフィルムとして剥ぎ取る。剥ぎ取られたフィルムは乾燥室21に導入され、両端を保持手段22で保持し、幅方向に張力を与えつつ搬送しながら乾燥させる。保持手段22は、クリップ、ピン等任意の手段を用いることができる。乾燥手段は熱風吹き付けが一般的であるが、赤外線、マイクロ波等任意の手段が可能である。幅方向の規制を行ったまま残留溶媒が20%以下になるまで乾燥することが好ましい。このフィルムはさらに乾燥室31に搬送され、搬送ロール32に掛け回されて搬送されつつ、さらに乾燥されて巻き芯40でロール形態に巻き取られる。巻き取り時の残留溶媒量は、0.8%以下であることが好ましく、0.5%以下

(9)

15

であることがさらに好ましい。

【0065】図2は、バンド流延法の例を示す概略図である。この図において、50はドープを無端支持体に流延してフィルムを形成する流延部であり、60は延伸乾燥部、70は乾燥部、80は巻き芯である。

【0066】前記流延部50は、乾燥室51の中に流延ダイ52が設けられると共に無端支持体としての流延バンド53が設けられ、さらに、フィルムを剥ぎ取るための剥ぎ取りロール54が設けられている。延伸乾燥部60、乾燥部70及び巻き芯80は、図1に示すドラム流延法の場合と略同様である。

【0067】以上のようなバンド流延法の製造装置でフィルムを製造するには、まず、ドープを流延ダイ52より押し出し、流延バンド53の上に流延する。流延バンド53上で熱風等の手段により乾燥させ、ドープが自己支持性を持ったところで、剥ぎ取りロール54を介して残留溶媒を含んだフィルムとして剥ぎ取る。剥ぎ取られたフィルムは乾燥室61に導入され、両端を保持手段62で保持し、幅方向に張力を与えつつ搬送しながら乾燥させる。このフィルムはさらに乾燥室71に搬送され、搬送ロール72に掛け回されて搬送されつつ、さらに乾燥されて巻き芯40でロール形態に巻き取られる。

【0068】なお、乾燥室11、21、31、51、61、71は、それぞれ単一の乾燥条件である必要はなく、いくつかに区分され、各々違う雰囲気で乾燥させてよい。また、熱収縮率を改良するためのフィルム加熱は、乾燥部30、70の後半で行うことが好ましい。

【0069】本発明の偏光板保護フィルム表面には、特開平4-229828号公報、特開平6-75115号公報、特開平8-50206号公報等に記載の液晶表示装置の視野角補償のための光学異方層や、ディスプレイの視認性向上のための防眩層や反射防止層、あるいは液晶表示装置輝度向上のための異方性散乱や異方性光学干渉によるPS波分離機能を有する層（高分子分散液晶層、コレステリック液晶層等）、偏光板の耐傷性を高めるためのハードコート層、水分や酸素の拡散を抑えるガスバリア層、偏光膜あるいは接着剤、粘着剤との密着力を高める易接着層、スペリ性を付与する層等、任意の機能層を設けることができる。

【0070】機能層は偏光膜側に設けても良いし、偏光膜と反対面に設けても良く、目的に応じ適宜選択できる。

【0071】本発明の偏光板保護フィルムは、偏光膜と貼り合わせて偏光板として利用される。偏光板は一般に、基材フィルムに二色性物質を吸着、配向させて作製された偏光膜の少なくとも片面に保護フィルムを貼合して製造される。基材ポリマーとしては、PVA系ポリマーが一般的である。二色性物質としてはヨウ素あるいは、二色性染料が単独、あるいは組み合わせて用いられる。

16

【0072】偏光膜に用いるPVAは通常、ポリ酢酸ビニルをケン化したものであるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のように酢酸ビニルと共に重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を含有する変性PVAも用いることができる。PVAのケン化度は特に限定されないが、溶解性、偏光性、耐熱、耐湿性等の観点から80～100mol%が好ましく、90～100mol%が特に好ましい。またPVAの重合度は特に限定されないが、フィルム強度や耐熱、耐湿性、延伸性などから1000～10000が好ましく、1500～5000が特に好ましい。また、PVAのシンジオタクチチーについては特に限定されず、目的に応じ任意の値をとることができる。

【0073】PVAを染色、延伸して偏光膜を得る手順には、原反となるPVAフィルムを乾式または湿式で延伸した後、ヨウ素あるいは二色性染料の溶液に浸漬する方法、ヨウ素あるいは二色性染料の溶液中でPVAフィルムを延伸し配向させる方法、ヨウ素あるいは二色性染料にPVAフィルムを浸漬後、湿式または乾式で延伸し配向させる方法などがある。また、PVA原反を溶液製膜法により製膜する際、PVA溶液中に二色性物質をあらかじめ含有させる手法もとることができる。

【0074】代表的な偏光板の湿式延伸による製造法を以下に述べる。まず、原反PVAフィルムを水溶液で予備膨潤する。次いで二色性物質の溶液に浸漬し、二色性物質を吸着させる。さらにホウ酸等のホウ素化合物の水溶液中で進行方向に一軸延伸する。必要に応じ色味調整浴、硬化浴等をこの後に設けても良い。ある程度乾燥したところでPVA等の接着剤を用い保護フィルムを貼合する。さらに乾燥して偏光板が得られる。

【0075】予備膨潤液中には、各種有機溶媒、無機塩、可塑剤、ホウ酸類等を水溶液中に添加してもよい。

【0076】染色液は、二色性物質としてヨウ素を用いる場合を例にすると、ヨウ素—ヨウ化カリウム水溶液を用いる。ヨウ素は0.1～200g/l、ヨウ化カリウムは1～100g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの重量比は1～100が好ましい。

【0077】染色時間は30～5000秒が好ましく、液温度は5～50℃が好ましい。染色液中にホウ素化合物等PVAを架橋する化合物を含有させることも好ましい。

【0078】延伸浴中のホウ素化合物は、ホウ酸が特に好ましい。ホウ酸濃度は、好ましくは1～200g/lであり、さらに好ましくは10～120g/lである。延伸浴には、ホウ素化合物の他にヨウ化カリウム等の無機塩、各種有機溶媒、あるいは二色性染料等を含むことができる。

【0079】色味調整浴、硬化浴には二色性染料のほ

(10)

17

か、ヨウ化カリウム等の無機塩、ホウ素化合物等を必要に応じ含有させる。

【0080】PVAの延伸工程としては、上に例示した如く連続フィルムの進行方向に張力を付与し、進行方向にフィルムを延伸、配向させる方法が一般的であるが、いわゆるテンター方式等の延伸手段でフィルムの幅手方向に張力を付与し、幅手方向に配向させる方法も適用可能である。

【0081】延伸は一軸方向に3倍以上行うことが好ましく、4.5倍以上がより好ましい。偏光膜の使用目的により二軸延伸を行ってもよい。延伸後の膜厚は特に限定されないが、取り扱い性、耐久性、経済性の観点より、5~100μmが好ましく、10~40μmがより好ましい。

【0082】延伸時の温度は延伸条件によって異なるが、通常10~250℃である。100℃以上の温度で乾式延伸する場合は、窒素等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。また、予め延伸したフィルムを染色する前には、100℃以上の温度で結晶化処理を行うことができる。

【0083】染色方法としては上に例示した浸漬法だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。また、既に述べた液層吸着のみでなく、気相による吸着も必要に応じ行うことができる。

【0084】二色性色素で染色することも好ましい。二色性色素の具体例としては、例えばアゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、-オキサジン系色素、チアジン系色素、アントラキノン系色素等の色素系化合物をあげることができる。水溶性のものが好ましいが、この限りではない。また、これらの二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入されていることが好ましい。二色性分子の代表的なものとしては、例えばシー・アイ・ダイレクト・イエロー12、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ72、シー・アイ・ダイレクト・レッド28、シー・アイ・ダイレクト・レッド39、シー・アイ・ダイレクト・レッド79、シー・アイ・ダイレクト・レッド81、シー・アイ・ダイレクト・レッド83、シー・アイ・ダイレクト・レッド89、シー・アイ・ダイレクト・バイオレット48、シー・アイ・ダイレクト・ブルー67、シー・アイ・ダイレクト・ブルー90、シー・アイ・ダイレクト・グリーン59、シー・アイ・アシッド・レッド37等があげられ、さらに特開平1-161202号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開平1-248105号、特開平1-265205号、特開平7-261024号の各公報記載の色素等をあげることができる。特に、シー・アイ・ダイレクト・レッド28

18

(コンゴーレッド)は古くよりこの用途に好ましいとして知られている。これらの二色性分子は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。これらの二色性分子は2種以上を配合することにより、各種の色相を有する偏光子を製造することができる。偏光素子又は偏光板として偏光軸を直交させた時に黒色を呈する化合物(色素)や黒色を呈するよう各種の二色性分子を配合したものが単板透過率、偏光率とも優れしており好ましい。

【0085】偏光膜の耐熱、耐湿性を高める観点から、偏光膜の製造工程においてPVAに架橋させる添加物を含ませることが好ましい。架橋剤としては、米国再発行特許第232897号に記載のものが使用できるが、ホウ酸、ホウ砂が実用的に好ましく用いられる。

【0086】また、亜鉛、コバルト、ジルコニウム、鉄、ニッケル、マンガン等の金属塩を偏光膜に含有させることも、耐久性を高めることが知られており好ましい。

【0087】これら架橋剤、金属塩は、上に述べた予備膨潤浴、二色性物質染色浴、延伸浴、硬化浴、色調整浴等のいずれの工程に含有させても良く、工程の順序は特に限定されない。

【0088】保護フィルムと偏光膜を接着する接着剤としては特に限定ではなく、PVA系、変性PVA系、ウレタン系、アクリル系等、知られているものを任意に用いることができる。接着層の厚味は0.01~20μmが好ましく、0.1~10μmがさらに好ましい。

【0089】本発明の偏光板保護フィルムは一枚、または複数枚積層して用いることができる。偏光膜の両面に同じ偏光板保護フィルムを貼合しても良いし、両面に異なる機能、物性をもつ偏光板保護フィルムをそれぞれ貼合しても良い。また、片面のみに本発明の偏光板保護フィルムを貼合し、偏光膜の反対面には直接液晶セルを貼合するために、粘着剤層を直接設けて偏光板保護フィルムを貼合しないことも可能である。この場合粘着剤の外側には、剥離可能なセパレータフィルムを設けることが好ましい。

【0090】また、偏光膜の片面に本発明の偏光板保護フィルムを貼合し、偏光膜の反対面に、各種機能膜を保護フィルムとして直接片面又は両面に貼合することも好ましい。機能膜の例としては、λ/4板、λ/2板などの位相差膜、光拡散膜、偏光板と反対面に導電層を設けたプラスチックセル、異方性散乱や異方性光学干渉機能等をもつ輝度向上膜、反射板、半透過機能を持つ反射板等があげられる。

【0091】偏光板保護フィルムと偏光膜を接着する接着剤としては特に限定ではなく、PVA系、変性PVA系、ウレタン系、アクリル系等、知られているものを任意に用いることができる。接着層の厚味は0.01~20μmが好ましく、0.1~10μmがさらに好まし

(11)

19

い。

【0092】本発明の偏光板は、液晶表示装置のコントラストを高める観点から、透過率は高い方が好ましく、偏光度は高い方が好ましい。透過率は好ましくは30%以上が好ましく、40%以上がさらに好ましい。偏光度は95.0%以上が好ましく、99%以上がさらに好ましく、特に好ましくは99.9%以上である。

【0093】以上のような偏光板を用いて、本発明の液晶表示装置が形成されており、すなわち、偏光板を、液\*

[原料ドープの調製]

\* 晶セルの両側に配置された2枚の偏光板のうちの少なくとも一方に用いている。液晶セルとしては、特に限定されず、従来用いられているものを用いることができる。

【0094】

【実施例】本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0095】

(微粒子分散液aの調製)

シリカ (日本アエロジル(株)製, 『アエロジルR 972』)	0.67重量%
セルロースアセテート (置換度2.8)	2.93重量%
トリフェニルfosフェート	0.23重量%
ビフェニルジフェニルfosフェート	0.12重量%
メチレンクロライド	88.37重量%
メタノール	7.68重量%

なる溶液を調製し、アトライターにて体積平均粒径0.7 μmになるよう分散を行った。※

(原料ドープAの調製)

セルローストリアセテート (置換度2.8)	89.3重量%
トリフェニルfosフェート	7.1重量%
ビフェニルジフェニルfosフェート	3.6重量%

なる固形分100重量部に対し上記微粒子分散液aを1★ ★ 7.9重量部添加し、さらに、

ジクロルメタン	92重量%
メタノール	8重量%

なる混合溶媒を適宜添加、攪拌溶解しドープを調製した。ドープの固形分濃度は18.5%であった。このドープを濾紙(東洋濾紙(株)製, 『#63』)にて濾過

後さらに焼結金属フィルタ(日本精線(株)製, 『06☆30

☆N』、公称孔径10 μm)で濾過し、さらにメッシュフィルタ(日本ポール(株)製, 『RM』、公称孔径45 μ)で濾過した。

(紫外線吸収剤溶液bの調製)

2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	11.66重量%
2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール	5.83重量%
セルロースアセテート (置換度2.8)	1.48重量%
トリフェニルfosフェート	0.12重量%
ビフェニルジフェニルfosフェート	0.06重量%
メチレンクロライド	74.38重量%
メタノール	6.47重量%

上記处方で紫外線吸収剤溶液を調製し、富士写真フィルム(株)製, 『アストロポア10 μmフィルタ』にて濾過した。◆過した。

(原料ドープBの調製)

セルローストリアセテート (置換度2.8)	89.5重量%
トリフェニルfosフェート	7.0重量%
ビフェニルジフェニルfosフェート	3.5重量%

なる固形分に、

メチレンクロライド	82重量%
メタノール	15重量%
n-ブタノール	3重量%

(12)

21

なる混合溶媒を適宜添加、攪拌溶解しドープを調製した。ドープの固形分濃度は23.5%であった。このドープを濾紙(東洋濾紙(株)製,『#63』)にて濾過後さらに焼結金属フィルタ(日本精線(株)製,『06\*

(微粒子分散・紫外線吸収剤溶液cの調製)

2 (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジテルチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	5.40重量%
2 (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジテルチルアミルフェニル)-ベンゾトリアゾール	10.79重量%
シリカ(日本エロジル(株)製,『エロジルR972』)	0.39重量%
セルロースアセテート(置換度2.8)	2.58重量%
トリフェニルfosfate	0.28重量%
ビフェニルジフェニルfosfate	0.14重量%
メチレンクロライド	67.71重量%
メタノール	10.86重量%
n-ブタノール	1.85重量%

なる溶液を調製し、アトライターにてシリカ粒子の体積平均粒径が0.6μmになるように分散を行った。分散後の溶液を富士写真フィルム(株)製,『アストロポア10フィルタ』にて濾過し、さらに焼結金属フィルタ(日本精線(株)製,『07N』)にて濾過した。

【0100】<体積平均粒径の測定>前記微粒子分散液a及び微粒子分散・紫外線吸収剤溶液cにおける体積平均粒径は、MALVERN社製,『マスター サイザーミス20』にて測定した。

【0101】<ドープ固形分濃度の測定>前記原料ドープA及び原料ドープBにおけるドープ固形分濃度(%)は、湿量基準で、  
(ドープを120℃, 2時間加熱した減量分重量)/(元のドープ重量)×100  
で求めた。

【0102】[実施例1]上記のドープAに対し、スタティックミキサを用い、上記紫外線吸収剤溶液bを、ドープ中の固形分に対し紫外線吸収剤量が1.04重量%になるよう調節しつつ、ドープの配管経路において添加、混合してドープを調製した。

【0103】このドープを用い、図2に示すバンド流延法の製造装置でフィルムを製造した。すなわち、ドープを流延ダイ52より流延バンド53に流延し、自己支持性を持つまで熱風乾燥し、フィルムとして剥離した。このフィルムを延伸乾燥部60の乾燥室61に導入し、テンダー式乾燥機の保持部62でフィルムの両端を保持して張力を与えつつ乾燥させた。このとき、流延バンド53の表面温度は、15~40℃であった。次に、ローラー乾燥部70に導入して乾燥させた後、巻き芯80で巻き取った。なお、ローラー乾燥部70において、フィルムの表面温度が最高139℃まで加熱した。流延から巻き取りまでの長手方向の延伸率Xは1.090、幅方向の延伸率Yは0.892であった。完成したフィルムの膜厚は80μmであった。

22  
\*N』)で濾過し、さらに焼結金属フィルタ(日本精線(株)製,『12N』、公称孔径40μ)で濾過した。  
【0099】

【0104】[実施例2]紫外線吸収剤量を2.08重量%、完成フィルムの膜厚を40μm、残留溶媒を0.02%、長手方向の延伸率Xを0.994、幅方向の延伸率Yを0.948とした他は、実施例1と同様にフィルムを作製した。

【0105】[実施例3]上記のドープBに対し、スタティックミキサを用い、上記紫外線吸収剤溶液cを、ドープ中の固形分に対し紫外線吸収剤量が1.04重量%になるよう調節しつつ、ドープの配管経路において添加、混合した。

【0106】このドープを用い、図1に示すドラム流延法の製造装置でフィルムを製造した。すなわち、ドープを流延ダイ12より流延ドラム13に流延し、自己支持性を持つまで熱風乾燥し、フィルムとして剥離した。このフィルムを延伸乾燥部20の乾燥室21に導入し、テンダー式乾燥機の保持部22でフィルムの両端を保持して張力を与えつつ乾燥させた。このとき、流延ドラム13の表面温度は、-3℃であった。次に、ローラー乾燥部30に導入して乾燥させた後、巻き芯40で巻き取った。なお、ローラー乾燥部30において、フィルムの表面温度が最高139℃まで加熱した。流延から巻き取りまでの長手方向の延伸率Xは1.090、幅方向の延伸率Yは0.892であった。完成したフィルムの膜厚は80μmであった。

【0107】[比較例1]長手方向延伸率Xを1.014、幅方向延伸率Yを0.898とした他は、実施例2と同様にフィルムを作製した。

【0108】[比較例2]フィルム表面温度を最高117℃とし、長手方向の延伸倍率Xを1.014、幅方向の延伸倍率Yを0.900とした他は、実施例2と同様にフィルムを作製した。

【0109】[比較例3]長手方向の延伸倍率Xを1.125、幅方向の延伸倍率Yを0.888とした他は、実施例3と同様にフィルムを作製した。

(13)

23

【0110】[比較例4] フィルム表面温度を最高115℃とし、長手方向の延伸倍率Xを1.125、幅方向の延伸倍率を0.888とした他は、実施例3と同様にフィルムを作製した。

【0111】[フィルムのケン化処理] 実施例1~3、比較例1~4のフィルムを50℃の1.5N NaOH水溶液で180秒処理した後、中和、水洗処理を行って乾燥した。

【0112】[偏光板の作製] (株)クラレ製、『PVAフィルム』(75μm)をヨウ素0.3g/l、ヨウ化カリウム18.0g/lの水溶液に25℃にて浸漬し、さらにホウ酸80g/l、ヨウ化カリウム30g/l、塩化亜鉛10g/l、50℃の水溶液中にて5.0倍に延伸した。60℃にて5分間乾燥の後、PVA

(株)クラレ製、『PVA-117H』)4%水溶液を接着剤としてケン化処理を行った実施例1~3、比較例1~4の偏光板保護フィルムを両面に貼合し、さらに80℃で乾燥して偏光板を得た。得られた偏光板の偏光度は、99.7~99.9%であった。

【0113】[偏光度の測定] 偏光度は、以下の式により算出した。

$$\text{偏光度 } P (\%) = \{ (T_p - T_c) / (T_p + T_c) \} * 100$$

24

\* 1/2 × 100

但し、Tpは2枚の偏光板の重ね合わせサンプルにおいて、2枚の偏光板の吸収軸を平行に重ね合わせた場合の透過率(%)、Tcは2枚の偏光板の吸収軸を垂直に重ね合わせた場合の透過率(%)である。また、染色液への膜浸漬時間を調整して、偏光板の透過率が42±0.5%となるようにした。

【0114】[偏光板の透過率] 偏光板の透過率は、島津分光光度計UV-3100PCにて、透過率を測定し、10nmおきに求めた分光透過率τ(λ)から以下の式

に従い算出した。式中、P(λ)はJIS Z 8720による標準光D65光源の分光分布、y(λ)はJIS Z 8701による2度視野X、Y、Z系に基づく等色関数である。

$$\text{透過率 } T (\%) = A / B \times 100$$

$$A = \int_{\text{vis}} P(\lambda) \cdot y(\lambda) \cdot \tau(\lambda) d\lambda$$

$$B = \int_{\text{vis}} P(\lambda) \cdot y(\lambda) d\lambda$$

(vis : 400~700 nm)

以上の実施例1~3及び比較例1~4を試験した結果を表1に示す。

【0115】

【表1】

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
膜厚(μm)	80	40	80	40	40	80	80
X+Y	1.967	1.942	1.986	1.912	1.914	2.013	2.103
X/Y	1.024	1.049	1.227	1.129	1.127	1.267	1.267
Vx(km/s)	2.30	2.33	2.61	2.29	2.28	2.66	2.63
Vy(km/s)	2.29	2.28	2.27	2.23	2.23	2.28	2.26
Vx+Vy	4.59	4.61	4.88	4.52	4.51	4.94	4.89
Vx/Vy	1.004	1.022	1.150	1.027	1.022	1.167	1.164
Re(nm)	2.8	2.0	4.2	3.9	3.8	3.6	3.0
抗張力 (N/mm <sup>2</sup> )	138.2	137.2	155.6	137.2	135.2	184.2	178.4
長手 幅手	135.2	126.4	139.2	124.5	123.5	124.5	122.5
熱収縮率 (%)	0.12	0.13	0.13	0.13	0.31	0.14	0.30
長手 幅手	0.10	0.10	0.15	0.11	0.25	0.17	0.35
偏光度低下(%)	3.2	3.8	3.0	6.9	9.1	3.1	6.2
打ち抜き剥離率(%)	3	0	25	0	0	68	55

【0116】[音波伝搬速度(Vx、Vy)の測定] 野村商事(株)製、『SST-110』を用い、サンプルを23±1℃、55±2%RHの条件下で2時間以上放置した後、同一方向について5回測定し、平均値をとる。

【0117】[抗張力] 抗張力はオリエンテック(株)製、『RTA-100引張試験機』にて、初期試料長100mm、引張速度200mm/minの条件にて、23℃、65%RHにて測定した。

【0118】[熱収縮率] 120mm長の短冊状のサンプルを、23℃、65%RHにて2時間以上放置した後、両端に直径6mmの穴を100mm間隔に開け、間隔の原寸(L1)を最小目盛り1/1000mmまで測定する。90℃恒温槽にて120時間処理後、パンチ間隔の寸法(L2)を測定し、以下式により求める。

$$\text{収縮率 } (\%) = (L_1 - L_2) / L_1 \times 100$$

【0119】[フィルムレターデーションの測定] レターデーションは、王子計測(株)製、『自動複屈折計KOBRA 21DH』にて、632.8nmにおける値を測定した。

【0120】[偏光度低下] 偏光板を90℃の恒温槽にて120時間処理し、取り出した偏光板の偏光度を測定し、偏光板作製時の偏光度(99.7~99.9%)からの低下を算出した。

【0121】[打ち抜き剥離率] 30mm径の円形打ち抜き刃を偏光板に当て、ハンマーで刃を叩くことにより実施例1~3、比較例1~4のフィルムを貼合した偏光板を打ち抜いた。加工性の評価は打ち抜き後の円周のうち0.5mm以上の幅で剥離が観察される部分の比率を視で読みとり、3個のサンプルの平均を取ることにより行った。

(14)

25

【0122】以上のように、比較例1、2は、打ち抜き剥離は確認されず加工性が良好であったが、熱処理による偏光度低下が著しかった。比較例3は、偏光度の低下は少なかったものの、打ち抜きによる偏光膜と偏光板保護フィルムの剥離が大きく、加工性が極端に劣った。比較例4は、偏光度低下、加工性ともに好ましくないものであった。これに対し、実施例1～3は、90℃、120時間処理後の偏光度低下が比較的少なく、打ち抜き剥離率も低いものであった。

【0123】

【発明の効果】本発明は、フィルムの音波伝搬速度を所定範囲内にすることにより、フィルムの面配向度、及び面内異方性を一定範囲とし、偏光板の耐久性の向上及び加工性を両立させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】流延ドラム形式の溶液製膜法によりフィルムを製造する装置の概略図である。

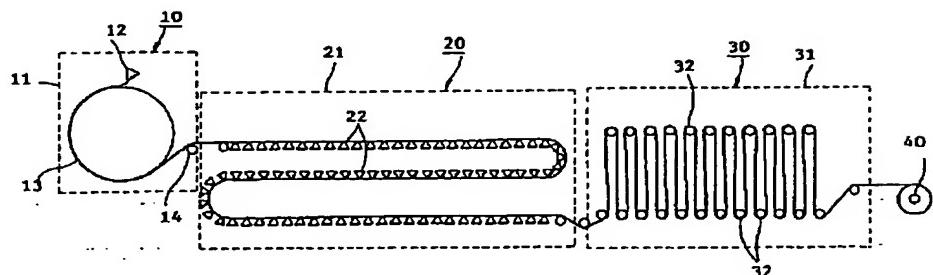
【図2】流延バンド形式の溶液製膜法によりフィルムを製造する装置の概略図である。

## 【符号の説明】

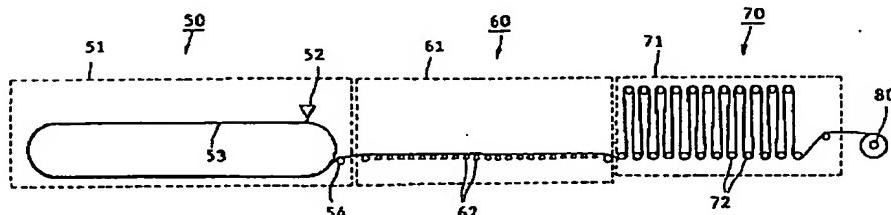
26

- 10…流延部
- 11…乾燥室
- 12…流延ダイ
- 13…流延バンド
- 20…延伸乾燥部
- 21…乾燥室
- 22…保持部
- 30…乾燥部
- 31…搬送ロール
- 40…巻き芯
- 50…流延部
- 51…乾燥室
- 52…流延ダイ
- 53…流延バンド
- 60…延伸乾燥部
- 61…乾燥室
- 62…保持部
- 70…乾燥部
- 71…搬送ロール
- 80…巻き芯

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 02 F 1/1335

// B 29 K 1:00

B 29 L 7:00

識別記号

510

F I

G 02 F 1/1335

B 29 K 1:00

B 29 L 7:00

テマコート<sup>®</sup> (参考)

510

(15)

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA25 BA26 BA27 BB12  
BB20 BB33 BB43 BB51 BB63  
BB67 BC03 BC14 BC22  
2H091 FA08X FA08Z GA16 LA04  
LA12  
4F205 AA01 AC05 AG01 AH73 GA07  
GB02 GC02 GC07 GN18 GN24  
GN29 GW06 GW21